

Investigation of MPTMS-modified magnetic nanoparticles in the removal of lead and cadmium ions from aqueous solution: equilibrium and kinetic studies

Ali Esrafil¹, Maryam Izanloo^{2*}, Mehdi Farzadkia³, Ahmad Jonidi Jafari³

1- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Background and Aims: Environmental pollution by heavy metals has received much attention in recent years. Therefore, this study aims to remove lead and cadmium ions by using silica-coated magnetic nanoparticles modified with mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) from aqueous solutions.

Materials and methods: In this study, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetic nanoparticles were synthesized via the simplified co-precipitation method at 80°C. The structure and morphology properties of synthesized nanoparticles were characterized by XRD, FT-IR, SEM and TEM. Finally, the adsorption experiments were performed in aqueous media. All stages of this research were conducted ethically.

Results: According to the results, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ nanoparticles have a uniform distribution with a spherical Fe_3O_4 core and SiO_2 shell, modified by thiol functional groups. The efficiency of synthesized adsorbent in the removal of metal ions was also investigated considering parameters such as pH, adsorbent dose and contact time. The optimum conditions for lead and cadmium removal were obtained at pH 5 to 6, contact time 40 min and adsorbent dose 0.8 g/L. The kinetic and isotherm studies underlined that the process of adsorption of both metal ions follows the second-order ($R^2 > 0.98$) and Langmuir isotherm ($R^2 > 0.98$) models.

Conclusion: Based on the results obtained, synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ magnetic nanoparticles can present proper efficiency in the removal of lead and cadmium ions from aqueous media under optimum conditions.

Keywords: Adsorption, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ Np, Lead, Cadmium, Equilibrium, Kinetic

Corresponding Author: School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
Email: Maryam.izanloo@gmail.com

Received: 16. Mar. 2018

Accepted: 5. Jun. 2018

بررسی کارایی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با ۳- مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان در حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیوم از محیط آبی: مطالعه کینتیک و ایزوترم جذب

علی اسرافیلی^۱، مریم ایزانلو^{۲*}، مهدی فرزاد کیا^۳، احمد جنیدی جعفری^۳

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲- دانشجوی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز رشد استعدادهای پژوهشی و فناوری دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: در سال‌های اخیر، مساله آلودگی محیط‌های آبی با فلزات سنگین بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. بدین منظور، مطالعه حاضر با هدف کارایی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با ۳- مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان در حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیوم را از محیط آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ به روش ساده هم‌رسوبی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس سنتز شد و سپس ساختار و مورفولوژی آن با استفاده از دستگاه‌های XRD، FT-IR، SEM و TEM مورد شناسایی قرار گرفت. در نهایت آزمایشات جذب بر روی محلول آبی انجام گرفت. در کلیه مراحل انجام پژوهش، موازین اخلاقی، مراعات گردید.

یافته‌ها: طبق نتایج، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ دارای توزیع یکنواخت با هسته کروی Fe_3O_4 و پوسته SiO_2 می‌باشد که توسط لیگاندهای تیول اصلاح شده است. همچنین اثر پارامترهایی نظیر pH، دوز جاذب و مدت زمان تماس بر درصد حذف یون‌های فلزی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد pH معادل با ۵ و ۶ به ترتیب برای سرب و کادمیوم، زمان تماس ۴۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۸ g/L شرایط بهینه مناسب جهت حذف یون‌های فلزی از محلول است. معادلات کینتیک و ایزوترم بر این نکته تاکید داشت که روند جذب دو یون فلزی از مدل کینتیک شبه درجه دوم ($R^2 > 0/98$) و ایزوترم دمایی لانگمویر ($R^2 > 0/98$) تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج حاصل، نانو ذرات سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ تحت شرایط بهینه می‌تواند کارایی مناسبی در حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی داشته باشد.

کلید واژه‌ها: جذب سطحی، نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ ، سرب، کادمیوم، ایزوترم، کینتیک

مقدمه

به عناصری که دارای وزن اتمی در محدوده ۲۰۰/۶-۶۳/۵ و چگالی بزرگتر از 5 g/cm^3 باشند، فلزات سنگین گفته می‌شود [۱]. یون‌های فلزات سنگین اثرات مہلک و مرگباری بر همه اشکال حیات دارند و می‌توانند از طریق صنایع نظیر شیمیایی، ذوب فلزات، متالورژی، آبکاری، دباغی، باتری سازی، کشاورزی، آفت کش‌ها و تولید کودهای شیمیایی به صورت مستقیم یا غیر مستقیم به منابع آبی وارد شوند [۵-۲]. بر خلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین تجزیه ناپذیر بوده و به تدریج در بدن جانداران نظیر گیاهان و جانوران تجمع می‌یابند. در بدن انسان نیز در بافت‌های چربی، عضلات، استخوان‌ها و مفاصل رسوب نموده و انباشته می‌گردند [۶]. در میان فلزات سنگین، یون‌های فلزی سرب و کادمیوم بیش‌ترین نقش را در آلوده کردن محلول‌های آبی دارند. به طوری که طبق گزارشات انجام شده توسط محققین، بیش از ۰/۶٪ از بار جهانی بیماری‌ها در کشورهای با درآمد کم و متوسط مربوط به قرار گرفتن در معرض فلز سرب بوده که شامل ۹۸٪ از بزرگسالان و ۹۹٪ از کودکان می‌باشد. سمیت مزمن این فلز در صورتی که سطح سرب خون به حدود ۴۰-۶۰ میکروگرم بر دسی لیتر برسد، رخ می‌دهد و با مشاهده علائمی همچون استفراغ مداوم، انسفالوپاتی، بی حالی و هذیان همراه است. بعلاوه سرب باعث بروز بیماری‌هایی مانند اختلال در سیستم ایمنی، مهار سنتز هموگلوبین، اختلال در یادگیری و رفتاری کودکان، بیماری ریوی، صدمه به دستگاه گوارش و ادراری، سرطان استخوان، درماتیت، مسمومیت، صدمه به اندام‌های کبد، کلیه، قلب و مغز می‌شود [۷].

مسمومیت با این فلز در هر سنی می‌تواند اتفاق بیافتد، به طوری که سازمان بهداشت جهانی تخمین زده است که هر سال مسمومیت با سرب منجر به مرگ حدود ۱۴۳۰۰۰ نفر و ۶۰۰۰۰۰ مورد معلولیت ذهنی کودکان می‌شود. از سوی دیگر فلز کادمیوم نیز از معدود عناصری می‌باشد که هیچ گونه فوایدی برای بدن انسان ندارد و مصرف دراز مدت آن منجر به آسیب‌های کبدی و کلیه، سرطان ریه، استئومالاسی، کمبود عناصر ضروری بدن، کمبود پروتئین و پرفشاری خون می‌شود [۸-۱۰]. کادمیوم توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) از نظر میزان سرطان‌زایی در گروه B₁ قرار داده شده است. سازمان بهداشت مقدار حد مجاز سرب و کادمیوم در منابع آبی را به ترتیب ۰/۰۱ و ۰/۰۳ میلی‌گرم بر لیتر عنوان کرده است [۱۱]. با توجه به موارد فوق، امروزه حضور فلزات سنگین در محیط زیست اثرات جبران ناپذیری بر جای می‌گذارد که نیاز به حذف آنها بسیار مورد نیاز می‌باشد. در این میان، روش‌های متعددی همانند رسوب گذاری شیمیایی، جذب سطحی با انواع جاذب‌ها، انعقاد و لخته سازی، اکسیداسیون شیمیایی،

اسمز معکوس، تعویض یونی، الکتروشیمیایی، تبادل غشایی و روش بیولوژیکی جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی در نظر گرفته شده است [۱، ۱۴-۱۲]. در میان انواع مختلفی از جاذب‌ها، استفاده از نانوذره Fe_3O_4 به دلیل در دسترس بودن، ارزانی، غیرسمی بودن، مساحت سطحی زیاد و خواص مغناطیسی مطلوب موثرتر و اقتصادی‌تر می‌باشد [۱۵]. اما متاسفانه استفاده از Fe_3O_4 به صورت خالص می‌تواند مشکلاتی از جمله تمایل و تجمع بیشتر به یکدیگر، تجزیه و تغییرات سریع در مقابل فرآیندهای بیولوژیکی، ناپایدار بودن در محیط‌های اسیدی و تغییرات ساختاری آنها در حضور میدان مغناطیسی خارجی (آهن‌زبا) داشته باشد. به همین دلیل برای رفع این مشکل نانو ذرات مغناطیسی را با مواد پوششی معدنی مختلفی از جمله سیلیس پوشش می‌دهند [۱۶]. از سوی دیگر امروزه تمایل به استفاده از اصلاح کننده‌ها بر روی سطح نانوذرات پوشش‌دار شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) به علت ایجاد گروه‌های فعال فرعی و سطح تماس بیش‌تر، افزایش حلالیت نانوذرات در حلال‌های مختلف، بهبود ظرفیت جذب و قابلیت جداسازی همزمان مواد آلی و معدنی افزایش یافته است. همچنین محققان نشان دادند که افزودن گروه‌های عاملی بر روی سطح سیلیکا، می‌تواند تجمع ذرات و باندهای غیر ضروری را کاهش دهد. در مطالعه‌ای که بین و همکاران با عنوان جذب یون فلزی کادمیوم توسط جاذب مغناطیسی عامل‌دار با کربوکسیل انجام دادند، نتایج نشان داد که اتصال گروه‌های کربوکسیل به سطح نانوذرات مغناطیسی منجر به افزایش توانایی جاذب در جذب کادمیوم می‌شود. همچنین در مطالعه یون و همکاران مشاهده شد که میزان جذب یون‌های فلزی سرب، مس و کادمیوم توسط جاذب اکسید آهن مغناطیسی اصلاح شده با آمین ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{meso-SiO}_2-\text{NH}_2$) نسبت به اکسید آهن خالی بهتر بوده است. اما از سوی دیگر بررسی‌ها نشان داده است، ماده مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) که دارای گروه‌های تیول می‌باشد، زیست سازگاری بیشتری با محیط داشته و سمیت کمتری دارد [۱۷، ۱۸]. بنابراین با توجه به موارد فوق هدف از این مطالعه بررسی حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیوم توسط نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با تیول از محیط‌های آبی و نهایتاً بررسی ایزوترم و کینتیک واکنش در شرایط بهینه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در مطالعه حاضر مواد اولیه مورد استفاده شامل ترکیبات نمک کلرید آهن ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نمک کلرید آهن ۴ آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS)، آمونیاک ۲۵٪، نیترات سرب ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)،

روش اجرای مطالعه

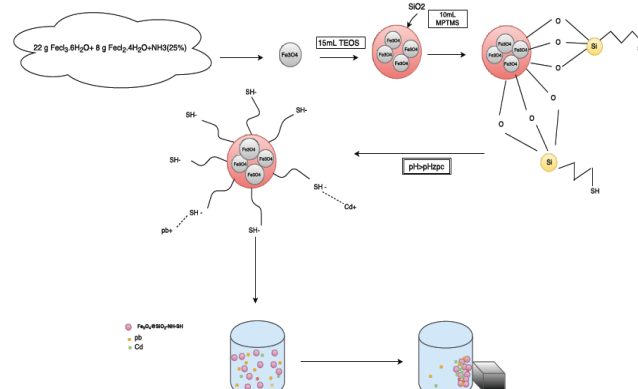
این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. قبل از انجام آزمایشات مربوط به جذب، از آزمون pH_{ZPC} جهت تعیین نوع و میزان بار سطحی جاذب سنتز شده استفاده گردید. بدین منظور از نموداری استفاده شد که در آن محور افقی، pH اولیه و محور عمودی، pH_{ZPC} نهایی بوده که محل تقاطع این دو pH_{ZPC} نقطه ایزوالکتریک را نشان می‌دهد [۱۹]. کلیه آزمایشات به صورت دوبار تکرار انجام شد و میانگین داده‌های به دست آمده جهت آنالیز مورد استفاده قرار گرفت. نخست محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر فلزات سرب و کادمیوم تهیه گردید. سپس کلیه آزمایشات جذب در بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری با مقادیر متغیر دوز جاذب، غلظت اولیه و pH در زمان‌های ۰ تا ۱۵۰ دقیقه انجام گرفت. برای این کار، مرحله اول تنظیم pH نمونه‌ها در محدوده ۳ تا ۱۱ بود که با استفاده از محلول‌های اسید نیتریک (HNO_3) و سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ نرمال انجام گرفت. پس از تعیین pH بهینه، در مراحل بعدی نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف ۵-۵۰ میلی گرم بر لیتر سرب و کادمیوم و پس از آن دوز جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲) گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. در انتها پس از انجام آزمایشات، جاذب به روش مغناطیسی با کمک آهنربا پس از زمان‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه، از محلول جدا گردید و سپس قرائت غلظت‌های قبل و بعد از جذب فلزات در نمونه‌ها با از دستگاه طیف سنج جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrophotometer) در طول موج‌های ۲۸۳ برای سرب و ۲۲۸ نانومتر برای کادمیوم انجام گرفت. درصد کاهش فلزات و مقدار جذب به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$Q(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_0) \times V}{M} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله‌ها، C_0 غلظت اولیه فلزات (mg/L)، C_e غلظت در حالت تعادل (mg/L)، V نیز حجم محلول بر حسب L و M مقدار نانوجاذب بر حسب g است. در مطالعه حاضر جهت بررسی متغیرهای مؤثر بر سرعت واکنش و تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب شونده بر سطح جاذب از معادلات کینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای (معادلات ۳ تا ۵) استفاده شد. در معادلات زیر پارامترهای q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t می‌باشند. همچنین پارامترهای k_1 (min^{-1}) و k_{II} (g/mg.min) هم به ترتیب ثابت‌های سرعت در مدل شبه درجه اول و دوم هستند [۲۱، ۲۰]. وبر و موریس مدل نفوذ درون ذره‌ای

نیترات کادمیوم ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) و اتانول می‌باشد که تماماً از شرکت مرک تهیه گردیده است. نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}$ در سه مرحله زیر سنتز گردید که شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شماتیک مراحل سنتز نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}$

آماده سازی نانوذره مغناطیسی اصلاح شده با ۳-مرکاپتوپروپیل

تری متوکسی سیلان ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SH}$)

نانوذره مغناطیسی (Fe_3O_4) به روش هم‌رسوبی (Co-precipitation) سنتز شد. برای این کار نخست ۲۲ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و ۸ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به همراه ۴۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس و در حضور گاز نیتروژن با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت با هم مخلوط شدند. سپس در حین اختلاط ۷۰ میلی لیتر محلول آمونیاک (۲۵٪) به صورت قطره‌ای به راکتور اضافه شد. همان طور که انتظار می‌رفت رنگ محلول از نارنجی به قهوه‌ای تغییر پیدا کرد که نشان‌دهنده تشکیل اکسیدهای آهن مگنتیت (Fe_3O_4) می‌باشد. در مرحله بعد به منظور پوشش دهی هسته Fe_3O_4 از ماده تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) استفاده شد. بدین ترتیب که محصول قبلی (نانوذره اکسید آهن) در ۲۰ میلی لیتر آب دیونیزه، ۸۰ میلی لیتر اتانول (۶۵٪) و ۶ میلی لیتر آمونیاک (۲۵٪) تحت دمای ۴۰ درجه سلسیوس پراکنده شد و سپس در حین اختلاط ۱۵ میلی لیتر ماده TEOS به آرامی به مخلوط راکتور اضافه گردید. در ادامه سوپرناتانت حاصل جدا شد و چندین بار با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد و در یک آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید. در مرحله نهایی ۱۰ میلی لیتر از ماده مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) به همراه اتانول و ۳ میلی لیتر TEOS در بشر ۲۰۰ میلی لیتری مخلوط کرده و به مدت ۱-۲ ساعت به آرامی همزده شد. نهایتاً جاذب به وسیله آهنربا جداسازی شد و چندین بار با اتانول شسته شده و به مدت ۶ ساعت در کوره در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و در اتانول نگهداری شد.

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (9)$$

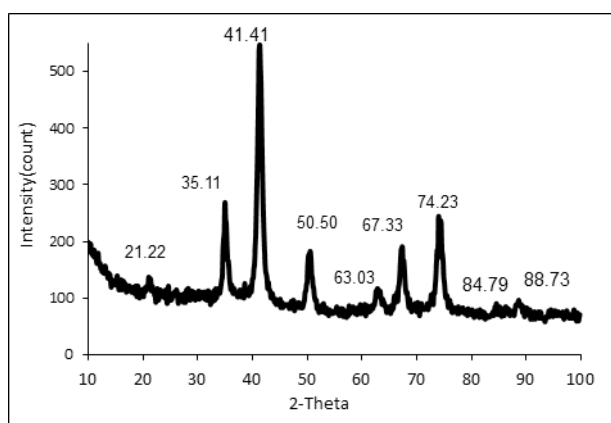
میزان انطباق داده‌های پیش بینی شده و اندازه گیری شده توسط مدل‌ها با استفاده از ضریب همبستگی (R^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) انجام گرفت [۲۵].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2}{n}} \quad (10)$$

یافته‌ها

الف) ویژگی‌های جاذب سنتز شده

خصوصیات جاذب سنتز شده $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ با استفاده از الگوی انکسار اشعه X (XRD)، آنالیز طیف سنج مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و آنالیز جذب و واجذب نیتروژن (BET) صورت گرفت. به منظور تعیین فاز و پراکندگی ذرات، آنالیز XRD انجام گرفت. طبق شکل ۲ نتایج حاصل از آنالیز XRD با استفاده از پرتو $Cu\ Ka$ در محدوده زاویه‌ای $10-100^\circ$ نشان می‌دهد که پیک‌های ایجاد شده در زوایای 21.22° ، 35.11° ، 41.41° ، 50.50° ، 63.03° ، 67.33° ، 74.23° ، 84.79° و 88.73° ، Fe_3O_4 است که طبق استاندارد دارای ساختاری مکعبی (Cubic) می‌باشد.



شکل ۲- آنالیز XRD نانوذره Fe_3O_4

جهت بررسی گروه‌های عاملی روی سطح جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ از آنالیز FT-IR در رنج $400-4000\ cm^{-1}$ استفاده شد. همانطور که در شکل شماره ۳ ملاحظه می‌شود، دو پیک $446/41$ و $564/96$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات $Fe^{3+}-O^{2-}$ و $Fe^{2+}-O^{2-}$ است. باند $1010/10$ مربوط به ارتعاش $O-Si-O$ بوده که تایید کننده حضور پوشش سیلیکا بر روی سطح هسته نانوذره Fe_3O_4

را به صورت معادله ۵ بیان کردند. این مدل به مدل توزیع همگن جامد جذب شونده (HSDM) نیز معروف است که می‌تواند انتقال جرم را در یک حوزه آمورف و همگن توصیف کند. در این معادله مقدار ماده جذب شونده (mg/g) در زمان t ، K_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب $mg/g.min$ و C ثابت جذب بر حسب mg/g است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = K_p \times t^{0.5} + C \quad (5)$$

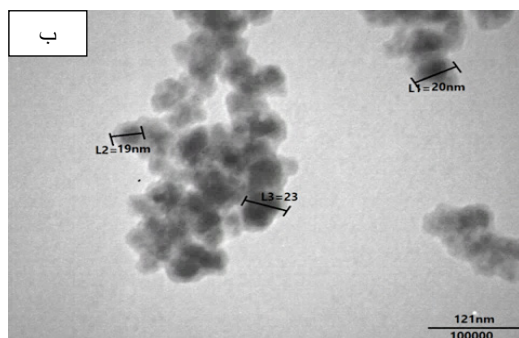
بعلاوه در این پژوهش از معادلات ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بمنظور چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده استفاده گردید. طبق رابطه شماره ۶، در مدل لانگمویر C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg/L)، q_e مقدار جذب شونده به ازای هر گرم از جاذب در حالت تعادل (mg/g)، q_m حداکثر مقدار ماده جذب شونده (mg/g) و k_1 ثابت تعادل لانگمویر (L/g) است که وابسته به آنتالپی جذب می‌باشد. همچنین در این مدل می‌توان مشخص کرد که سیستم جذبی، سیستمی مطلوب یا غیر مطلوب است. این خصوصیت سیستم به وسیله ثابت بدون بعدی به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی (R_L) مشخص می‌شود. طبق رابطه ۷ بیان می‌گردد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{C_e}{k_1 \cdot q_m} \quad (6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (7)$$

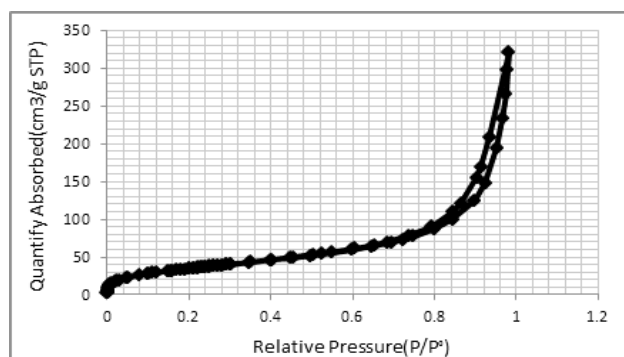
که در آن b ثابت تعادل مدل لانگمویر و C_0 غلظت اولیه یون‌های جذب شونده است. چنانچه مقادیر این پارامتر بین صفر و یک باشد، فرایند جذب مطلوب می‌باشد. طبق رابطه ۸، در مدل ایزوترم فروندلیچ k_f و $1/n$ به ترتیب معرف ثابت فروندلیچ (mg/g) و شدت جذب است. در اینجا هر چه k بزرگتر باشد، ظرفیت جذب یون‌های جذب شونده بیشتر است. در مدل تمکین طبق رابطه ۹، پارامتر A ثابت پیوند تعادلی است که مرتبط با حداکثر انرژی پیوندی می‌باشد و B نیز به دمای جذب بستگی دارد [۲۲-۲۴]

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$



شکل ۴-الف) تصویر SEM نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ (ب) تصویر TEM نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$

از تئوری جذب و واجذب نیتروژن (BET) برای تعیین مساحت سطحی و میزان تخلخل جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ در دمای $77/15^\circ\text{C}$ درجه سلسیوس و محدوده فشار نسبی $0.05-1$ استفاده شد. مساحت سطحی ویژه، متوسط اندازه تخلخل و حجم منافذ به ترتیب $742/31 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $3/52 \text{ nm}$ و $0/52 \text{ cm}^3/\text{g}$ تعیین شده است. منحنی نشان داد که مطابق طبقه بندی ایزوترم به دست آمده، ایزوترم نوع IV است که بیانگر مزوپوز بودن ساختار منافذ موجود در سطح جاذب است.

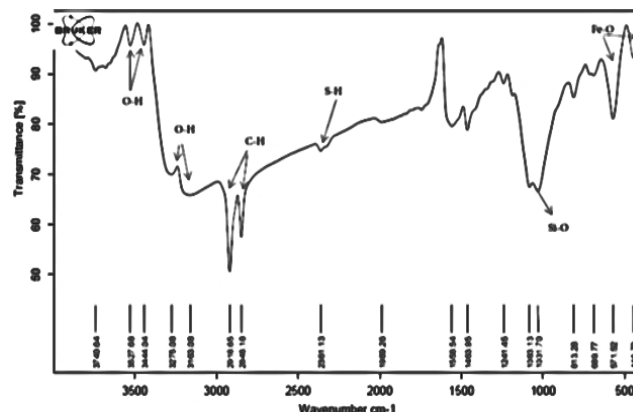


شکل ۵- آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) مربوط به نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$

ب) اثر pH

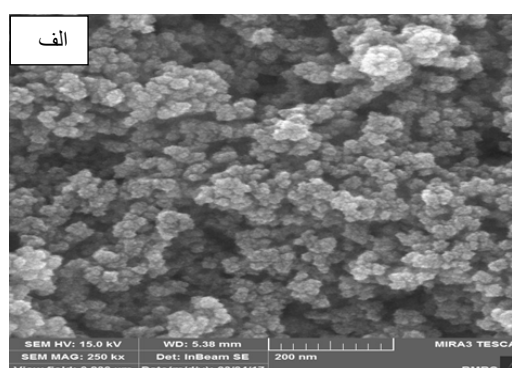
pH از جمله فاکتورهای مهم در فرآیند جذب می باشد. تعیین pH بهینه تحت شرایط غلظت اولیه 25 mg/L آلاینده ها، دوز جاذب $0/2 \text{ mg/L}$ ، زمان تماس 30 min و دمای 25°C انجام گرفت. سپس با استفاده از HNO_3 و HCL رقیق، pH محلول به ترتیب روی مقادیر ۳، ۵، ۶، ۹ و ۱۱ تنظیم شد. طبق شکل شماره ۶-الف بالاترین میزان جذب سرب و کادمیوم به ترتیب در pH برابر ۵ و ۶ به دست آمد که بیشترین راندمان حذف به ترتیب $74/39\%$ و $68/91\%$ می باشد. کمترین میزان جذب سرب و کادمیوم در pH برابر ۳ صورت گرفته است. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش

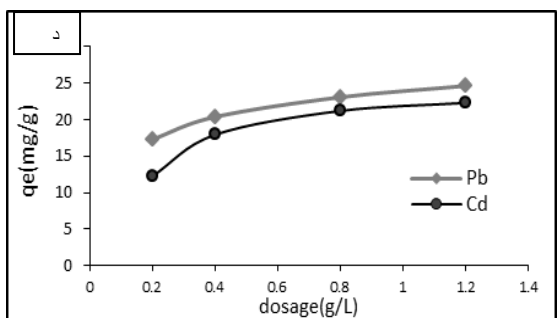
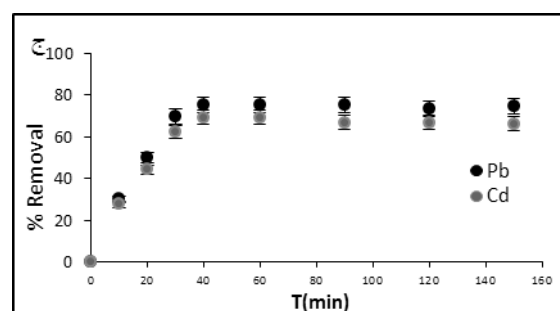
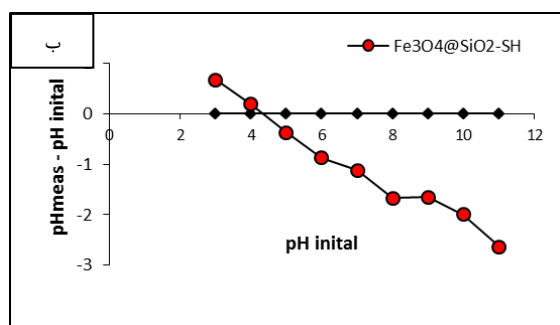
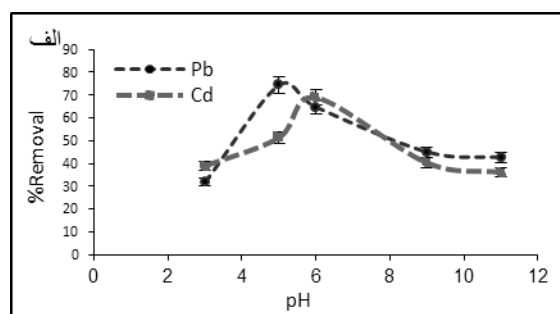
است. این مطلب با تصویر TEM گرفته شده از جاذب همخوانی دارد. همچنین ملاحظه می شود پیک $2361/13 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند S-H مربوط می باشد و پیک $2848/18 \text{ cm}^{-1}$ و $2918/65 \text{ cm}^{-1}$ به ترکیب آروماتیک C-H و O-CH₃ اختصاص دارد. به این ترتیب گروه عاملی تیول به خوبی بر روی جاذب مغناطیسی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) نشانده شده است.



شکل ۳- طیف FTIR مربوط به نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$

در تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (SEM) ساختار هسته/پوسته (Core/Shell) در شکل شماره ۴ نانوذره سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ به وضوح دیده می شود. با توجه به تصویر TEM ملاحظه می شود که پوشش سیلیس حول نانوذره Fe_3O_4 آمورف بوده و حالت بلوری ندارد. همچنین نشان می دهد که گروه های تیول تغییری در ساختار هسته/پوسته ایجاد نکرده و همچنان این ساختار ماهیت خود را حفظ کرده است. بعلاوه می توان گفت که نانوذره سنتز شده دارای توزیع یکنواخت و ساختار کروی بوده که حالت تجمعی نسبت به یکدیگر ندارد. متوسط اندازه نانوذره سنتز شده طبق تصویر TEM، به طور میانگین 20 nm کمتر لحاظ شده است.





شکل ۶ الف) تاثیر pH بر جذب سرب و کادمیوم ب) آنالیز pH نقطه ایزوالکتریک جاذب ج) تاثیر زمان تماس بر جذب سرب و کادمیوم توسط نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ تحت شرایط pH برابر ۵ و ۶، غلظت اولیه ۲۵ mg/L و دوز جاذب ۰/۴ g/L د) تاثیر دوز جاذب بر جذب سرب و کادمیوم تحت pH بهینه ۵ و ۶، غلظت اولیه ۱۰ mg/L

بحث

از پارامترهای مهم در فرآیند جذب، pH اولیه محلول می‌باشد. این پارامتر نقش اساسی در تعیین غلظت گونه‌های کاتیونی موجود در محلول دارد. کاتیون‌ها بسته به pH به شکل‌های کاتیونی، کمپلکس‌های هیدروکسیدی و رسوب یافت می‌شوند. با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات pH، مشاهده می‌شود که در غلظت‌های

pH، راندمان درصد حذف سرب و کادمیوم افزایش می‌یابد. در نمودار شماره ۶-ب می‌توان مشاهده نمود pH نقطه ایزوالکتریک برای جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ برابر ۴/۱۹ به دست آمده است.

ج) اثر زمان تماس

در شکل ۶-ج تاثیر زمان تماس بر درصد حذف یون‌های فلزی سرب و کادمیوم توسط نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ در pH بهینه ۵ و ۶، غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و مقدار ۰/۴ گرم در لیتر جاذب نشان داده شده است. نتایج نشان داد که میزان درصد حذف یون فلزی سرب با افزایش زمان تماس از شروع فرآیند تا ۱۵۰ دقیقه، از صفر به ۷۵/۳۲٪ افزایش پیدا کرده است که این میزان برای کادمیوم از صفر به ۶۹/۴۸٪ بوده است. همچنین مشاهده شد که مقادیر درصد حذف هر دو آلاینده‌ها در زمان بعد از ۴۰ دقیقه تغییرات ناچیزی داشته و مقدار آن ثابت بوده است، از این رو زمان ۴۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل جذب انتخاب گردید. در این مطالعه از معادلات کینتیکی به منظور تشریح رفتار انتقال ملکول‌های ماده جذب‌شونده در واحد زمان و یا جهت بررسی متغیرهای مؤثر بر سرعت واکنش، مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه حاضر آزمایش کینتیک جذب در غلظت ۱۰ mg/L از آلاینده‌ها، pH بهینه، دوز جاذب ۰/۴ گرم در لیتر در زمان‌های تماس ۱۵۰-۰ دقیقه انجام و سپس داده‌ها با استفاده از مدل‌های کینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای کینتیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از مدل‌های کینتیکی و ایزوترمی به ترتیب در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است.

د) اثر دوز جاذب

در این مرحله، تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب سرب و کادمیوم توسط جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ در مقادیر ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲ گرم در لیتر تحت شرایط pH و زمان‌های تماس بهینه برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصل از شکل ۶-د نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد. با توجه به آنکه از مقدار جاذب ۰/۸ به بعد درصد حذف سرب بسیار نزدیک به هم بوده و افزایش دوز جاذب تاثیر کمی بر میزان حذف آلاینده‌ها گذاشته است، بنابراین به منظور صرفه جویی در مقدار جاذب، دوز بهینه جهت آزمایشات بعدی ۰/۸ گرم بر لیتر انتخاب شد.

ثابت ۲۵ میلی گرم در لیتر از یون‌های فلزی با افزایش pH از ۳ به ۵ میزان کارایی حذف یون سرب از ۳۱/۸۵ به ۷۴/۳۹٪ افزایش یافت و در ادامه با افزایش pH تا ۱۱ شاهد کاهش راندمان خواهیم بود. همچنین ملاحظه می‌شود که افزایش pH از ۳ به ۶ تاثیر قابل توجهی بر روی درصد حذف کادمیوم داشت به طوری که میزان درصد حذف از ۳۸/۹۶ به ۶۸/۹۱٪ افزایش یافت و همانند فلز سرب در ادامه با افزایش pH تا ۱۱ این میزان کاهش یافته است. میزان حذف بسته به نوع فلز متفاوت بوده و سرب درصد حذف بالاتری نسبت به کادمیوم داشته است. عامل کاهش مقدار درصد حذف در pH برابر ۳ را می‌توان این گونه بیان کرد که در pH های پایین تر یون‌های هیدروژن (H^+) موجود در محیط می‌توانند با یون‌های فلزی رقابت کنند و از این طریق منجر به ایجاد نیروی دافعه بین یون‌های مثبت فلزی و سطح مثبت جاذب شود. لذا این پدیده باعث می‌شود جاذب قابلیت خود را برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزی از دست بدهند و به دنبال آن راندمان حذف یون‌های فلزی کاهش یابد. از سوی دیگر یون‌های سرب در pH های بالاتر و قلیایی به صورت هیدروکسید سرب ظاهر می‌شوند که در آزمایشاتی انجام شده میزان راندمان حذف در این شرایط نسبت به اسیدی (pH برابر ۳) بهتر بوده است. زیرا در شرایط قلیایی علاوه بر آنکه مقداری از سرب به جاذب متصل می‌شود، مقدار کمی از آن نیز به واسطه تشکیل رسوب کلویدی حذف می‌شود. این حالت توأم با یکدیگر می‌تواند، منجر به افزایش در راندمان حذف یون سرب شود. pH_{pzc} که از عوامل مهم و تاثیر گذار بر روی بار جاذب می‌باشد، برای درک بهتر pH بر جاذب مورد بررسی قرار گرفت، به pH که در آن بارهای مثبت و منفی جاذب با هم برابر است یا به عبارت دیگر جاذب دارای بار خنثی است، نقطه ایزوالکتریک گفته می‌شود. به طوری که در $pH < pH_{pzc}$ بار جاذب به علت حضور یون‌های هیدروژن (H^+) دارای بار مثبت می‌شود و در $pH > pH_{pzc}$ بار جاذب به علت حضور یون‌های هیدروکسید (OH^-) منفی می‌شود و هرگاه سطح pH محلول برابر با pH_{pzc} باشد، تعامل الکترواستاتیک بین جاذب و جذب سطحی ناچیز است و میزان جذب آلاینده‌ها کم می‌شود [۲۶]. همانطور که در شکل ۶- ب مشهود است، $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ برای جاذب ۴/۱۹ به دست آمده است، پس می‌توان بیان کرد که بار سطحی جاذب در مقادیر بیشتر از ۴/۱۹ منفی می‌باشد. از این رو در مطالعه حاضر مقدار pH بهینه جهت آزمایشات بعدی برای یون‌های فلزی سرب و کادمیوم به ترتیب ۵ و ۶ انتخاب گردید. نتایج حاصل از مطالعه ی لی و همکارانش نشان داد که pH بهینه برای حذف یون سرب با استفاده از جاذب مغناطیسی اصلاح شده (Fe_3O_4/SiO_2-NH_2) برابر ۶ می‌باشد [۲۷]. در مطالعه دیگری که توسط هو و همکارانش انجام گرفته،

مقدار pH حذف یون سرب را ۵ گزارش کرده‌اند [۲۸]. در مطالعه یانگ و همکاران نیز مشاهده شده که بیش تر یون‌های فلزی سرب، مس و کادمیوم در pH برابر ۶/۲ حذف می‌شوند [۲۹]. در بررسی تاثیر زمان تماس، نتایج نشان می‌دهد که با گذشت زمان از صفر تا ۴۰ دقیقه، میزان جذب سرب و کادمیوم افزایش می‌یابد. به طوری که ماکزیمم حذف هر دو آلاینده در زمان ۴۰ دقیقه اول مشاهده شد و پس از آن درصد حذف آلاینده‌ها تغییرات ناچیزی داشته و به حالت تعادل رسیده است. میزان درصد حذف در زمان ۴۰ دقیقه برای سرب و کادمیوم به ترتیب ۷۵/۳۲٪ و ۶۹/۴۸٪ محاسبه گردید. پدیده زمان تعادل می‌تواند به این شکل توجیح شود که در مراحل ابتدایی تعداد بسیار زیادی فضای اشغال نشده در سطح جاذب برای جذب آلاینده در دسترس می‌باشد و پس از گذشت زمان، فضاهای سطحی باقیمانده به آسانی در دسترس نیستند تا توسط ماده جذب شونده اشغال شوند و این به علت نیروهای دافعه بین مولکول‌های محلول و توده فاز جامد می‌باشد. یافته های مشابه توسط جانگ نیز گزارش شده است [۳۰]. در بررسی تاثیر دوز جاذب در شکل ۶- ج نتایج نشان داد که ظرفیت جذب آلاینده‌ها به شدت وابسته به میزان جاذب است. به طوری که با افزایش میزان جاذب از ۰/۲ به ۱/۲ g/L، مقدار ظرفیت جذب سرب از ۱۷/۲۶ به ۲۴/۵۷ mg/g و برای کادمیوم از ۱۲/۲۳ به ۲۲/۵ mg/g افزایش یافته است. افزایش ظرفیت جذب در این مرحله ممکن است ناشی از وجود سایت‌های فعال و مساحت سطحی بیشتر بر روی سطح جاذب باشد که بدین طریق منجر به افزایش جذب آلاینده‌ها به سطح جاذب سنتز شده می‌شود. در مطالعه حاضر جهت بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش فرآیند جذب سرب و کادمیوم بر روی جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ ، از مدل‌های کینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای که بیش‌ترین استفاده را در مطالعات جذب دارند، استفاده گردید. مدل کینتیک نفوذ درون ذره‌ای بیانگر انتقال مولکول‌های ماده حل شده از فاز محلول به سطح ذرات جاذب و سپس انتقال این مولکول‌ها به داخل حفرات سطح جامد می‌باشد. مقدار پارامتر ثابت C مدل نفوذ درون ذره‌ای، اطلاعاتی در ارتباط با ضخامت لایه مرزی در اختیار قرار می‌دهد. هرگاه مقدار C بزرگتر باشد، نشان می‌دهد که انتشار سطحی نسبت به نفوذ درون ذره‌ای نقش بیشتری به عنوان عامل کنترل کننده سرعت دارد [۳۱]. مقادیر پارامترهای کینتیکی در جدول ۱ نشان داده شده است. طبق این جدول مشاهده می‌شود که مقدار ضریب همبستگی سه مدل کینتیکی شبه درجه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای سرب به ترتیب ۰/۹۹۷۴، ۰/۹۲۴ و ۰/۹۴۶۲ و برای کادمیوم ۰/۹۵۳، ۰/۹۸۷۷ و ۰/۹۱۱۷ به دست آمده است. این ارقام نشان می‌دهد که فرآیند جذب دو آلاینده بر روی جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ با مدل کینتیکی شبه درجه دوم بهتر

طبق نتایج می‌توان بیان کرد که فرآیند جذب سرب و کادمیوم بستگی به وجود محل‌های فعال بر روی جاذب داشته و جذب از نوع شیمیایی است [۳۲]. در مطالعه ی لیانگ و همکارانش نشان داده شده است که جذب سرب بر روی جاذب اصلاح شده مغناطیسی از مدل کینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. مقدار ضریب همبستگی در مدل کینتیک شبه درجه دوم در این مطالعه در حدود 0.9992 محاسبه شده است که این مقدار از مدل کینتیک شبه درجه اول آن بیشتر بوده است و با مطالعه حاضر هم خوانی دارد [۳۳].

توصیف می‌شود. علاوه بر آن از آنالیز RMSE نیز برای انطباق داده‌های تجربی با داده‌های حاصل از مدل‌های کینتیک استفاده شد. هر چه مقدار RMSE مدل‌های کینتیک کمتر باشد، نشان می‌دهد که جذب آلاینده‌ها بر روی سطح جاذب از آن مدل بهتر پیروی می‌کند. نتایج نشان داد، این مقدار در مدل کینتیک شبه درجه دوم برای سرب و کادمیوم به ترتیب 0.683 و 1.926 بوده که کمتر از دو مدل دیگر می‌باشد. همچنین با توجه به مقادیر ثابت سرعت (K_{II}) و ظرفیت جذب تعادل (q_e) محاسبه‌ای، می‌توان گفت که رفتار جذب از مدل کینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند؛ بنابراین

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های کینتیک مورد استفاده فرآیند جذب سرب و کادمیوم توسط جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SH$

آلاینده	شبه درجه اول				شبه درجه دوم				نفوذ درون ذره ای			
	qe.exp	RMSE	R ²	K _I	qe.cal (mg/g)	RMSE	R ²	K ₂	qe.cal (mg/g)	RMSE	R ²	C _i
سرب	۱۲/۳۸۷	۹/۲۲۶	۰/۹۲۴	۰/۰۶۲۶	۱۳/۷۹۳	۰/۶۸۳	۰/۹۹۷۳	۰/۰۱۰۵	۱۳/۷۹۳	۵/۷۴۲	۰/۹۴۶۲	۶/۴۱۴
کادمیوم	۱۱/۰۲۵	۷/۵۶	۰/۹۵۳	۰/۰۸۵	۱۰/۸۸	۱/۹۲۶	۰/۹۸۷۷	۰/۰۰۲۷	۱۴/۷۴۹	۱/۶۵۳	۰/۹۱۱۷	۱/۷۶۲

سه مدل فوق برای سرب به ترتیب 0.985 ، 0.987 ، و 0.937 و برای کادمیوم نیز 0.996 ، 0.978 و 0.98 به دست آمد که نشان می‌دهد، فرآیند جذب هر دو آلاینده بر روی جاذب سنتز شده $Fe_3O_4@SiO_2-SH$ ، از ایزوترم مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.

ایزوترم‌های جذب معادلاتی، حالت تعادل بخش جذب شونده بین فاز جامد و سیال را توصیف می‌کند. در این مرحله، داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ، لانگمویر و تمکین مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی در جدول ۲، مقدار ضریب رگرسیون برای

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های ایزوترمی مورد استفاده فرآیند جذب سرب و کادمیوم توسط جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SH$

آلاینده	لانگمویر				فروندلیچ				تمکین			
	R _L	RMSE	R ²	K _L	Q _m (mg/g)	RMSE	R ²	K _F	n	RMSE	R ²	K _t
سرب	-۰/۰۳۱ ۰/۲۴۳	۲/۱۹۶	۰/۹۸۷	۰/۶۲۲	۴۵/۶۶۲	۲/۷۷۹	۰/۹۸۵	۱۵/۸۶۷	۲/۶۲۸	۳/۱۷۹	۰/۹۳۷	۱۸/۲۴۷
کادمیوم	۰/۴۷۶-۰/۰۸۳	۰/۷۰۳	۰/۹۹۶	۰/۲۱۹	۴۸/۰۷۶	۳/۱۸۹	۰/۹۷۸	۸/۷۸۸	۱/۷۹۱	۲/۸۹۱	۰/۹۸	۳/۸۳۴

محدوده ۱-۱۰ باشد، نشان دهنده جذب مطلوب جاذب شونده‌ها بر روی جاذب است. مقدار n در اینجا برای سرب و کادمیوم به ترتیب $1/791$ و $2/628$ محاسبه گردیده است که نشان می‌دهد، دو آلاینده بر روی جاذب به طور مناسب و مطلوب جذب شده است. از سوی دیگر مقدار RMSE مدل ایزوترمی لانگمویر نسبت به دو مدل دیگر برای هر دو آلاینده سرب و کادمیوم کمتر بوده است. بنابراین با توجه به آنالیز جذب و واجذب نیتروژن و نتایج دریافتی، می‌توان

بعلاوه طبق جدول نشان داده شده که حداکثر ظرفیت جذب مدل لانگمویر سرب و کادمیوم به ترتیب $45/662$ و $48/076$ میلی‌گرم بر گرم تعیین شده است. علاوه بر آن مقدار ثابت سرعت برای سرب 0.622 و کادمیوم 0.219 تعیین شده است. مقادیر R_L در مدل لانگمویر برای هر دو آلاینده سرب و کادمیوم نیز بین ۰-۱ به دست آمده که نشان‌دهنده جذب مطلوب هر دو آلاینده بر روی سطح جاذب می‌باشد. از سوی دیگر، در مدل فروندلیچ چنانچه مقدار n در

در انتها می‌توان گفت که جاذب سنتز شده مغناطیسی عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی تیول در شرایط بهینه می‌تواند پتانسیل بالایی در حذف یون‌های فلزی سنگین از محیط‌های آبی داشته باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی با عنوان "تعیین میزان جذب همزمان یون‌های فلزات سنگین (سرب و کادمیوم) و سم 2,4-D از محلول‌های آبی توسط نانوذرات دو عاملی مغناطیسی اصلاح شده با گروه‌های آمین و تیول" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۵ با کد ۲۹۳۹۶ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو اجرا شده است و نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های آن دانشگاه دارند.

گفت که جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ دارای سطوح همگن بوده و ایزوترم جذب آن از نوع لانگمویر IV می‌باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش کارایی جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ در حذف دو آلاینده سرب و کادمیوم از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به روند مطالعه انجام شده مشخص شد که کارایی فرآیند با افزایش غلظت جاذب و زمان تماس افزایش یافته، اما با افزایش pH کاهش می‌یابد. بررسی مدل‌های ایزوترمی در این فرآیند حاکی از آن بود که این فرآیند از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند که این امر بیان‌گر همگن بودن و تک لایه بودن فرآیند جذب می‌باشد. در بررسی کینتیک جذب نیز به این نتیجه رسیدیم که جذب جاذب مورد آزمایش از مدل کینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند و

References

- 1- Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management* 2011; 92(3):407-18.
- 2- Bradl H. Heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation. Amsterdam: Academic Press; 2005.
- 3- Brahman KD, Kazi TG, Afridi HI, Naseem S, Arain SS, Ullah N. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan: A multivariate study. *Water Research* 2013; 47(3):1005-20.
- 4- Alkorta I, Hernández-Allica J, Becerril J, Amezcua I, Albizu I, Garbisu C. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 2004; 3(1):71-90.
- 5- Rajeswari TR, Sailaja N. Impact of heavy metals on environmental pollution. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences* 2014; 3:175-81.
- 6- Saçmaci Ş, Kartal Ş, Saçmaci M. Determination of Cr (III), Fe (III), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions by FAAS in environmental samples after separation and preconcentration by solvent extraction using a triketone reagent. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012; 21(6):1563-70.
- 7- WHO. Global health risks: Mortality and burden of disease attributable to selected major risks. World Health Organization; 2009. Geneva: World Health Organization; 2009.
- 8- Davis T, Volesky B, Vieira R. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research* 2000; 34(17):4270-78.
- 9- Sharma RK, Agrawal M. Biological effects of heavy metals: an overview. *Journal of environmental Biology* 2005; 26(2):301-13.
- 10- Greenberg MI. Occupational, industrial, and environmental toxicology. 2nd ed. Mosby: Pensilvania; 2003.
- 11- Duruibe JO, Ogwuegbu M, Ekwurugwu J. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* 2007; 2(5):112-18.
- 12- Koner S, Pal A, Adak A. Use of surface modified silica gel factory waste for removal of 2, 4-D pesticide from agricultural wastewater: A case study. *International Journal of Environmental Research* 2012; 6(4):995-1006.
- 13- Padaki M, Murali RS, Abdullah MS, Misdan N, Moslehiani A, Kassim M, et al. Membrane technology

enhancement in oil–water separation. A review. *Desalination* 2015; 357:197-207.

14- Hargreaves AJ, Vale P, Whelan J, Alibardi L, Constantino C, Dotro G, et al. Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater. *Water Research* 2018; 128:120-28.

15- Singh S, Barick K, Bahadur D. Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes. *Nanomaterials and Nanotechnology* 2013; 3:20. <https://doi.org/10.5772/57237>

16- Ghosh Chaudhuri R, Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews* 2011; 112(4):2373-433.

17- Wang W, Fang C, Wang X, Chen Y, Wang Y, Feng W, et al. Modifying mesoporous silica nanoparticles to avoid the metabolic deactivation of 6-mercaptopurine and methotrexate in combinatorial chemotherapy. *Nanoscale* 2013; 5(14):6249-53.

18- Chiu S-J, Wang S-Y, Chou H-C, Liu Y-L, Hu T-M. Versatile synthesis of thiol-and amine-bifunctionalized silica nanoparticles based on the ouzo effect. *Langmuir* 2014; 30(26):7676-86.

19- Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari A, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 2015; 24(121):333-47 (In Persian).

20- Qiu H, Lv L, Pan B-c, Zhang Q-j, Zhang W-m, Zhang Q-x. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A* 2009; 10(5):716-24.

21- Zhang S, Zhao X, Niu H, Shi Y, Cai Y, Jiang G. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 167(1-3):560-66.

22- Bulut Y, Gözübenli N, Aydın H. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 144(1-2):300-306.

23- Vadi M, Mansoorabad AO, Mohammadi M, Rostami N. Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube. *Asian Journal of Chemistry* 2013; 25(10):5467.

24- Dada A, Olalekan A, Olatunya A, Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry* 2012; 3(1):38-45.

25- Babaei AA, Ahmadi K, Kazeminezhad I, Alavi SN, Takdastan A. Synthesis and Application of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* 2016; 26(136):146-59 (In Persian).

26- Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasserli S, Esrafil A, Gholizadeh A, et al. Simultaneous adsorption of lead and aniline onto magnetically recoverable carbon: Optimization, modeling and mechanism. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2016; 91(12):3000-10.

27- Xin X, Wei Q, Yang J, Yan L, Feng R, Chen G, et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2012; 184:132-40.

28- Tan Y, Chen M, Hao Y. High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chemical Engineering Journal* 2012; 191:104-11.

29- Yuan Q, Chi Y, Yu N, Zhao Y, Yan W, Li X, et al. Amino-functionalized magnetic mesoporous microspheres with good adsorption properties. *Materials Research Bulletin* 2014; 49:279-84.

30- Jiang L, Li S, Yu H, Zou Z, Hou X, Shen F, et al. Amino and thiol modified magnetic multi-walled carbon nanotubes for the simultaneous removal of lead, zinc, and phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 2016; 369:398-413.

31- Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 186(1):458-65.

32- Rudzinski W, Plazinski W. On the applicability of the pseudo-second order equation to represent the kinetics of

adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical analysis based on the statistical rate theory. Adsorption 2009; 15(2):181. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9167-8>.

33- Liang X, Xu Y, Sun G, Wang L, Sun Y, Qin X. Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} . Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2009; 349(1-3):61-68.